

6/9/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03487456

TUNGSTEN OR MOLYBDENUM TARGET AND PRODUCTION THEREOF

PUB. NO.: 03-150356 JP 3150356 A]  
PUBLISHED: June 26, 1991 (19910626)  
INVENTOR(s): HIRAKI AKITOSHI  
APPLICANT(s): HITACHI METALS LTD [000508] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 01-286699 [JP 89286699]  
FILED: November 02, 1989 (19891102)  
INTL CLASS: [5] C23C-014/34; C22C-001/04  
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 12.2 (METALS -- Metallurgy & Heat Treating); 12.3 (METALS -- Alloys); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)  
JAPIO KEYWORD: R031 (METALS -- Powder Metallurgy)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 869, Vol. 15, No. 373, Pg. 126, September 19, 1991 (19910919)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a W or Mo target having a fine structure and very high density and not causing cracking at the time of sputtering by presintering powder of W or Mo as a high m.p. metal and carrying out hot plastic working under specified conditions when a W or Mo target for forming a W or Mo film by sputtering is produced.

CONSTITUTION: When a target for forming a film of W or Mo as a high m.p. metal by sputtering is produced, W or Mo powder having >99.999% purity and  $\leq 5 \mu\text{m}$  average Fischer particle size is presintered by the conventional sintering method, hot isostatic pressing, hot pressing or other method and the density of the presintered body is increased by hot plastic working at 1,100-1,500 deg.C and  $\geq 60\%$  working rate to produce a high quality W or Mo target having a fine structure of  $< 10 \mu\text{m}$  average particle size and  $\geq 99\%$  relative density and not causing cracking at the time of sputtering.

BEST AVAILABLE COPY

# The reference cited in the International Search Report

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-150356

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 C 14/34  
C 22 C 1/04

識別記号

庁内整理番号

D

8520-4K  
7619-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 タングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法

⑮ 特 願 平1-286699

⑯ 出 願 平1(1989)11月2日

⑰ 発 明 者 平 木 明 敏 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

⑱ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

## 明 細 書

### 発明の名称

タングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法

### 特許請求の範囲

1 平均粒径  $10\mu\text{m}$  以下の微細組織を有し、かつ相対密度が99%以上であることを特徴とするタングステンまたはモリブデンターゲット。

2 高純度のタングステンまたはモリブデンの粉末原料を用いて予備焼結体を製造し、ついで熱間塑性加工することを特徴とするタングステンまたはモリブデンターゲットの製造方法。

### 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、半導体デバイスに使用される電極、配線材料形成に用いられる高純度タングステンまたはモリブデンターゲットに関するものである。

#### (従来の技術)

近年の超LSIの高集積化に伴い、配線幅の減少、配線長の増大により、配線材料の抵抗による

信号遅延が問題となり、より抵抗値の低い材料が要求されている。

ゲート電極材としては、抵抗値の低いタングステン、モリブデンなどの高融点金属が有望である。

タングステン、モリブデン膜の形成法としては、スパッタ法およびCVD法があるが、成膜の生産性および安定性の面でスパッタ法が有利である。

スパッタ法で使用されるタングステンおよびモリブデンスパッタリングターゲットの製造方法としては、電子ビーム溶解などを利用した溶解法(特開昭60-66425号、特開昭61-107728号)とホットプレスなどを利用した粉末焼結法がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、溶解法で作製したインゴットは、タングステンおよびモリブデンが高融点(W: 3422℃、Mo: 2623℃)でかつ高純度であるため、結晶粒は粗大化する。結晶粒が粗大化すると、その後の機械加工時に容易に割れてしまう。また、結晶粒粗大化のターゲットを用いてスパッタリングを実施した場合、結晶粒の異方性のため均一な膜が形成

されない。

この結晶粒粗大化を添加物により、防止する方法が提案(特開昭61-116835号参照)されているが、添加物が膜特性を劣化する場合がある。

一方、粉末-焼結法で作製したターゲットは、結晶粒は微細であるが、タングステン、モリブデンが高融点材料であるため、高密度を得ることが極めて困難である。

例えば、比較的高融点(1905℃)の高Cr合金材の高密度化手法として特公昭60-58289号に開示されたものがある。特公昭60-58289号によると、原料粉末に吸着しているガス、水分を除去してから特定条件下で加圧焼結することによりほぼ真密度の焼結体を得られているとしているが、W、MoはCrより高融点であり、特公昭60-58289号に開示される焼結温度等の条件では、高密度化が困難であり、本発明者の検討によると、ホットプレスまたはHIP(熱間静水圧プレス)処理では相対密度85%程度が限度である。

処理条件を過酷(例えば保持温度1500℃以上で

備される。

この原料粉末は、ターゲットとして高純度が要求されるので、高純度であることが望ましく、特に99.999%以上の純度であることが望ましい。また、粉末の粒度は、FSSS(フィッシャー粒度)で5 $\mu$ m以下であることが望ましい。

次いで、以上の粉末を用い、予備焼結体を製造する。

ここで焼結方法としては、通常の焼結の他、HIP、ホットプレス等の公知の焼結手段を採用することができる。

次いで実施される熱間塑性加工の行程簡略化のためには、予備焼結体の密度が高いことが望ましく、この場合、焼結方法としてHIPまたはホットプレスが望ましい。

HIPを適用する場合は、圧密用封入缶(以下HIP缶という)に粉末を充填し、 $10^{-4}$  torr以上の真空中で200℃以上に加熱し、粉末に吸着したガス、水分を除去することが要求される。ガス、水分が存在すると焼結性の低下をまねくためであ

2000atmの高圧)にしてやれば、高密度が得られる可能性があるが、設備的なことを考慮すると非現実的である。密度の低いターゲットを用いてスパッタリングを実施した場合、スパッタ時に割れる可能性が大きい。また、生成された膜中のパーティクル(異物)数が著しく多くなり、ウェハーの歩留低下の原因となる。

本発明は、以上の状況に鑑み、微細組織であり、かつ高密度を有するタングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法の提供を課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、前記目的を達成すべく種々検討した結果、W、またはMoからなる予備焼結体を得たのち、熱間塑性加工を施すことにより、微細組織を有し、かつ相対密度が99%以上の高密度の焼結体ターゲットを得ることができることを知見し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、まずW、Moの原料粉末が準

る。この操作終了後、HIP缶は真空脱気、封止され、HIPに供される。

HIP条件としては、HIP温度 1150-1350℃、HIP圧力 1000atm以上が望ましい。

HIP温度を1150℃以上とするのは、この温度未満では密度向上が十分に達成されず、また1350℃以下とするのは、1350℃を越えると組織が粗大化するためである。

また、HIP圧力を1000atm以上とするのは、1000atm未満では十分な密度向上を達成することが困難だからである。

以上の条件によれば、相対密度 85%程度に圧密化された予備焼結体を得ることができる。

得られた予備焼結体に熱間塑性加工を施し、高密度化を図る。例えば予備焼結体の密度が85%程度の場合には、60%程度の加工率を付与することにより、99.9%以上のほぼ真密度の焼結体を得られる。

加工温度は、1200-1500℃の範囲が望ましい。1200℃未満では、密度向上が十分に達成されず、

また1500℃を越えると組織の粗大化を招くためである。

なお、熱間加工時の汚染は極力避ける必要があり、HIPによる場合は、焼結体が完全にHIP缶内に封入されているため、汚染は皆無であるが、その他の手段による場合は予備焼結体をHIPと同様に缶内に封入することが望まれる。

以上の方法によれば、平均粒径10 $\mu$ m以下の微細組織を有し、かつ相対密度99%以上の高密度のタングステンまたはモリブデンターゲットが得られる。

#### 〔実施例〕

高純度タングステン粉末(W $\geq$ 99.999%〔放射性元素含有量 3ppb以下、アルカリ金属含有量 100ppb以下〕、粒度 F S S S (フィッシャー粒度)で5 $\mu$ m以下)を内容積400 $\times$ 300 $\times$ 30(mm)の圧密用封入缶(HIP缶)に充填し、5 $\times$ 10<sup>-4</sup>Torrに真空排気しながら、400℃ $\times$ 5時間加熱し、表面吸着ガスおよび水分を放出した。加熱脱気後封止し、1250℃ $\times$ 2時間、1000atmの条件でHIP処理を行

元素含有量 3ppb以下、アルカリ金属含有量 100ppb以下〕、粒度 F S S S (フィッシャー粒度)で5 $\mu$ m以下)を内径 $\phi$ 400mmのダイスに充填し、1400℃ $\times$ 300kg/cm<sup>2</sup> $\times$ 0.5時間の条件でホットプレスした。得られたホットプレス体を切削加工し、 $\phi$ 300mmのターゲットを得た。ターゲットの相対密度は83%であった。

本ターゲットで形成したスパッタリング膜中のパーティクル数は、200ヶ以上/6inchウェハーで著しく多く、ウェハー歩留低下の原因となった。

#### 〔発明の効果〕

以上説明のように、本発明によると微細組織であり、かつ相対密度99%以上の高密度のタングステンまたはモリブデンターゲットを得ることができる。したがって、ターゲットを機械加工する場合に割れを生じることもなく、スパッタリングにおいても結晶粒の異方性がないため、均一な膜を形成することができる。

出願人 日立金属株式会社

なった。この時得られた焼結体の密度は相対密度で80-85%である。

この後、HIP缶ごと焼結体を1300℃の温度で1回の加工率10-30%で断面が1100 $\times$ 330mmで厚みが10mmの寸法になるまで熱間圧延を数回繰り返した。圧延後、1200℃で歪取り焼鈍により加工歪を除去した。得られた圧延材をHIP缶除去後、所定の形状に機械加工し、 $\phi$ 300mmのターゲットを得た。

得られたターゲットの平均粒径は7 $\mu$ mであった。また相対密度は99.9%以上でほぼ理論密度と同一の値であった。純度的には製造工程中の汚染はなく、W $\geq$ 99.999%〔放射性元素含有量 3ppb以下、アルカリ金属含有量 100ppb以下であった。〕、酸素は230ppmと低い値であった。

本ターゲットで形成したスパッタリング膜は均一であり、かつパーティクル数が50ヶ/6inchウェハーであった。

#### 〔比較例〕

高純度タングステン粉末(W $\geq$ 99.999%〔放射性

#### 手続補正書(自発)

平成 2.5.22 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿



#### 1 事件の表示

平成1年 特許願 第286699号

#### 2 発明の名称 タングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法

#### 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号  
名 称 (508) 日立金属株式会社  
電話 東京 284-4642  
代表者 松野 浩二



#### 4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

方式 図

#### 5 補正の内容

別紙のとおり。



補正の内容

ウェハー歩留りが向上する。」に訂正する。

以上

1. 明細書の発明の詳細な説明の欄を以下のように補正する。

(1) 明細書第4頁第17行の「相対密度が99%以上」を「相対密度が99%以上」に訂正する。

(2) 同書第5頁第12行の「行程簡略化」を「工程簡略化」に訂正する。

(3) 同書第6頁第1～第2行の「HIP缶は真空脱気、封止され、HIPに供される。」を「HIP缶は封止され、HIPに供される。」に訂正する。

(4) 同書第6頁第19～第20行の「加工温度は、1200-1500℃の範囲が望ましい。1200℃未満では、密度向上が十分に達成されず、」の記載を「加工温度は、1100-1500℃の範囲が望ましい。1100℃未満では、熱間加工性が悪く、」に訂正する。

(5) 同書第9頁第17～第18行の「均一な膜を形成することができる。」を「均一な膜を形成し、かつ膜中のパーティクル数を著しく低減し、

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**